



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02017845.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

THIS PAGE RI ANK (USPTO)



Anmeldung Nr:
Application no.: 02017845.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 08.08.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Crompton Vinyl Additives GmbH
Ernst-Schering Strasse 14
59192 Bergkamen
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Mono- und Dialkylzinnhalogeniden

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C07F/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

THIS PAGE BLANK (USPTO)

022132ep HPJ/ko

7. August 2002

Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Mono- und Dialkylzinnhalogeniden

5

Gemische von Monoalkylzintrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinn-
dichloriden R_2SnCl_2 haben große technische Bedeutung als
Rohstoffe zur Herstellung von Katalysatoren und Hitzestabilisatoren für
10 Polymere auf Basis von Organozinnmerkaptiden,
Organozinncarboxylaten, und Organozinnoxiden.

Technische Bedeutung haben insbesondere Methylzinnverbindungen,
Butylzinnverbindungen und Octylzinnverbindungen. Darüber hinaus sind
15 in zahlreichen Ländern auch Dodecylzinnverbindungen zur Verwendung
als PVC- Hitzestabilisatoren in indirektem Lebensmittelkontakt
zugelassen. Als PVC-Hitzestabilisatoren werden nur selten die reinen
Mono- oder Dialkylzinnverbindungen verwendet, sondern vorteilhaft
zumeist Gemische aus Mono- und Dialkylzinnverbindungen, welche sich
20 in ihrer Wirkung synergistisch gegenseitig ergänzen und unterstützen.
Das optimale Verhältnis von Mono- zu Dialkylzinnverbindung richtet sich
dabei nach der jeweiligen PVC-Type und -Formulierung, Verarbeitungsart
und Anforderungsprofil, sowie der Formulierung des PVC-Stabilisators.

25 Als Katalysatoren finden beispielsweise Gemische von
Monoalkylzinnoxiden und Dialkylzinnoxiden bei der Herstellung von
Polyestern Anwendung.

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Nur im Falle der Methylzinnverbindungen sind Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden auf direktem Wege in einem Schritt zugänglich.

- 5 Im Falle der höheren Alkylzinnverbindungen (mit Alkylgruppen C_nH_{2n+1} mit $n = 4$ oder länger) erfolgt die Herstellung der Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden in mehrstufigen Verfahren.
- 10 Nach dem Stand der Technik werden in einem ersten Schritt Tetraalkylzinnverbindungen R_4Sn und/oder Trialkylzinnychloride R_3SnCl durch Alkylierung von Zinntetrachlorid hergestellt. Als Alkylierungsmittel kommen dabei entweder magnesiumorganische Verbindungen, $RMgCl$, oder besonders ökonomisch aluminiumorganische Verbindungen, AlR_3 ,
- 15 zum Einsatz.

Im einem zweiten Schritt erfolgt dann die Herstellung der Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden durch eine sogenannte Komproportionierungsreaktion der Tetraalkylzinnver-

20 bindungen R_4Sn und/oder der Trialkylzinnychloride R_3SnCl mit weiterem Zinntetrachlorid (vgl. DE 1 161 893).

- Im Falle längerkettiger Alkylzinnverbindungen (mit Alkylgruppen C_nH_{2n+1} mit $n = 4$ oder länger) sind mittels dieser Komproportionierungsreaktion
- 25 Gemische mit verschiedenen Verhältnissen von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden herstellbar. Bei Einsatz von Trialkylzinnychloriden sind so Gehalte von maximal 50 Mol % Monoalkylzintrichlorid erreichbar, bei Einsatz von Tetraalkylzinnverbindungen Gehalte von maximal 67 Mol % Monoalkylzin-
 - 30 trichlorid.

BEST AVAILABLE COPY

Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden mit Monoalkylzintrichlorid-Gehalten von mehr als 67 Mol% sind so nicht realisierbar.

- 5 Prinzipiell kann man solche Gemische herstellen, indem man Gemische mit geringeren Monoalkylzintrichlorid-Gehalten auftrennt, beispielsweise destillativ. Dieser Vorgehensweise sind dadurch Grenzen gesetzt, dass die Siedepunkte der Alkylzinnchloride mit steigender Kettenlänge und Anzahl der Alkylgruppen stark ansteigen, und bereits ab ca. 200°C
10 die thermische Zersetzung der Alkylzinnchloride als Nebenreaktion an Bedeutung gewinnt.

Im Falle noch langkettigerer Alkylzinnverbindungen (mit Alkylgruppen C_nH_{2n+1} mit $n = 8$ oder länger) sind solche Destillationen nicht mehr
15 wirtschaftlich durchführbar.

Von besonderer Wichtigkeit für die Verwendbarkeit der Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden zur Herstellung von PVC-Hitzestabilisatoren ist ein möglichst geringer Gehalt an
20 Zinntetrachlorid, Trialkylzinnverbindungen und Tetraalkylzinnverbindungen.

Trialkylzinnverbindungen haben den Nachteil im Allgemeinen deutlich toxischer zu sein als Mono- und Dialkylzinnverbindungen und sind
25 deshalb unerwünscht. Tri- und Tetraalkylzinnverbindungen haben keine Wirksamkeit in der Hitzestabilisierung von PVC. Zinntetrachlorid bildet bei der Herstellung von PVC-Hitzestabilisatoren anorganische Zinnverbindungen, welche unwirksam in der Hitzestabilisierung von PVC sind, und darüber hinaus die Wirksamkeit der Stabilisatoren sogar
30 beeinträchtigen können.

GB 1501673 (= DE 2 444 786) lehrt, dass Monoalkylzintrichloride $RSnCl_3$ auch auf direktem Wege herstellbar sind durch Monoalkylierung

von Zinntetrachlorid unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von Alkylaluminiumverbindungen in Form ihrer Donorkomplexe mit Ethern oder tertiären Aminen bei milden Temperaturen.

- 5 GB 1501673 (comparison example 3) lehrt außerdem, dass die Herstellung von Dialkylzinnverbindungen auf analogem Wege nicht gelingt. Beim Versuch durch Verdopplung der Menge des Alkylaluminium-Donorkomplexes die Bildung reiner Dialkylzinnverbindungen zu erzwingen, resultiert statt dessen ein Produktgemisch
 10 aus Monoalkylzintrichlorid RSnCl_3 , Dialkylzinndichlorid R_2SnCl_2 , Trialkylzinnychlorid R_3SnCl , und Tetraalkylzinn R_4Sn .

GB 1501673 lehrt ferner, dass bei Verwendung von Ethern als Komplexbildner nur die zur Bildung des Alkylaluminium-
 15 Donorkomplexes benötigte stöchiometrische Ethermenge notwendig ist, und dass darüber eine Erhöhung der Ethermenge keine Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Produktgemisches hat, sondern lediglich die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes (Phasentrennung, Extraktion) erleichtert.

- 20 GB 1501673 behauptet ferner, Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden seien auf direktem Wege herstellbar durch Alkylierung von Zinntetrachlorid unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von Alkylaluminiumverbindungen in Form ihrer Donorkomplexe
 25 mit Ethern bei erhöhter Temperatur. Betrachtung der Einsatzstöchiometrie und der Produktzusammensetzung in „example 19“, zeigt allerdings, dass dabei nur ein Teil der eingesetzten Reaktanden reagiert haben kann. Die angegebene, ausschließlich gaschromatographische Untersuchung des Produktes ließ in diesem Fall Verluste beim
 30 eingesetzten SnCl_4 unberücksichtigt; daher muss die Ausbeute bezogen auf das eingesetzte Zinn wesentlich geringer gewesen sein als dort angegeben.

BEST AVAILABLE COPY

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden mit hohen Monoalkylzintrichlorid-Gehalten zu
 5 finden, insbesondere für langkettige Alkylzinnverbindungen (mit Alkylgruppen C_nH_{2n+1} mit $n = 8$ oder länger).

Eine weitere Aufgabe war es, einstufige Verfahren zu finden, welche die ökonomischen Nachteile der mehrstufigen Verfahrensweise nach dem
 10 Stand der Technik nicht aufweist.

Aufgabe war es weiterhin, Verfahren zu finden, welche insbesondere die Herstellung von Gemischen von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden mit geringen Gehalten an Trialkylzinndichloriden
 15 und Zinntetrachlorid ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die direkte Herstellung von Gemischen von Monoalkylzintrichloriden $RSnCl_3$ und Dialkylzinndichloriden R_2SnCl_2 in einem Reaktionsschritt durch eine Teilalkylierung
 20 von Zinntetrachlorid unter Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen in Form ihrer Ether-Donorkomplexe möglich ist, wenn mit einer größeren Ethermenge als zur stöchiometrischen Bildung des Donorkomplexes erforderlich ist, umgesetzt wird.

25 Durch geeignete Wahl der Reaktanden-Verhältnisse und Reaktionsführung lassen sich erfindungsgemäß Gemische in einem direkten Verfahren mit Monoalkylzintrichlorid-Gehalten von 45 Mol% bis über 99 Mol% in einer Stufe herstellen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der molare Überschuss der Ethermenge so gewählt, dass der Überschuss dabei wenigstens 10 Mol% gegenüber dem

stöchiometrischen Verhältnis zwischen Trialkylaluminiumverbindung und dem Donor-Ether beträgt .

Weiterhin bevorzugt wird das Verfahren im Temperaturbereich zwischen
5 40 und 70°C ausgeführt.

Weiterhin bevorzugt wird als Donor oder Komplexbildner Di-n-butyl-ether eingesetzt.

10 Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Gemische von Monoalkylzintrichloriden $R\text{SnCl}_3$ und Dialkylzinndichloriden $R_2\text{SnCl}_2$, erhältlich nach einem der vorbeschriebenen Verfahren bei der die Verfahrensausbeute wenigstens 90 Mol%, insbesondere aber wenigstens 95 Mol% bezogen auf die Menge eingesetzten
15 Zinntetrachlorids beträgt.

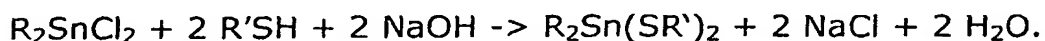
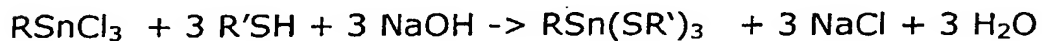
Bevorzugt sind solche Gemische von Monoalkylzintrichloriden $R\text{SnCl}_3$ und Dialkylzinndichloriden $R_2\text{SnCl}_2$ mit Monoalkylzintrichlorid-Gehalten von wenigstens 50 Mol%, insbesondere aber wenigstens 65 Mol%.

20 Die Gemische sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylzinnechloride Alkylgruppen C_nH_{2n+1} mit $n = 8$ bis 18, insbesondere $n=10$ bis 18 tragen.

25 Die Gemische aus Monoalkylzintrichloriden $R\text{SnCl}_3$ und Dialkylzinndichloriden $R_2\text{SnCl}_2$ sind auch gekennzeichnet durch einen Gehalt an Trialkylzinnechloriden von bis zu 5 Mol%, und einen Gehalt von weniger als 5 Mol% an Zinntetrachlorid.

30 Weiterhin erfindungsgemäß sind Gemische aus Monoalkylzintrichloriden $R\text{SnCl}_3$ und Dialkylzinndichloriden $R_2\text{SnCl}_2$ mit einem Gehalt von wenigstens 50 Mol% Monoalkylzintrichlorid, wenigstens 20 Mol% Dialkylzinndichlorid und bis zu 5 Mol% Trialkylzinnechlorid.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Gemische von Monoalkylzinntrichloriden und Dialkylzinn-
 5 dichloriden zur Herstellung von Gemischen von Monoalkyl-
 zinntris(merkaptiden) und Dialkylzinnbis(merkaptiden):



10 Diese Monoalkylzinntris(merkaptide) und Dialkylzinnbis(merkaptide) finden Verwendung als PVC-Hitzestabilisatoren sowie als Polyurethan-Katalysatoren.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen sich, wenn nicht
5 anders lautend angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Es wird zunächst ein Gemisch bereitet aus 65,1 g Di-n-butylether (0,5
10 Mol) und 270,7 g Tridodecylaluminium (technische Qualität mit einem Gehalt von 89% $(C_{12}H_{25})_3Al$, entsprechend 0,447 Mol, Verunreinigung hauptsächlich bedingt durch Kohlenwasserstoffe).

260,5 g (1 Mol) $SnCl_4$ werden in einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer,
15 Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt, und unter Rühren und Kühlen bei 50°C das obige Gemisch zugegeben. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 30 Minuten lang bei 50°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung in eine Mischung aus 117 g Di-n-
20 butylether (0,9 Mol) und 180 g Wasser gegeben.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase verworfen. Aus der organischen Phase destilliert man bei 20 mbar und max. 120°C den Di-n-butylether ab und erhält ein Gemisch, vorwiegend bestehend aus
25 Monododecylzintrichlorid und Didodecylzinndichlorid.

Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Ethylmagnesiumchlorid derivatisierten Probe ergab folgende Produktzusammensetzung:

30	$(C_{12}H_{25})SnCl_3$	63,3 Mol%,
	$(C_{12}H_{25})_2SnCl_2$	21,8 Mol%,
	$(C_{12}H_{25})_3SnCl$	3,3 Mol%,

Kohlenwasserstoffe 11,6 Mol%.

Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Gehalt von 24,5% Sn, und 19,7% Cl.

5

Die Ausbeute beträgt 459g (95,3% bezogen auf die eingesetzte Menge Zinntetrachlorid).

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

10 Es wird zunächst ein Gemisch bereitet aus 64,3 g Di-n-butylether (0,5 Mol) und 272,5 g Tridodecylaluminium (technische Qualität mit einem Gehalt von 89% $(C_{12}H_{25})_3Al$, entsprechend 0,45 Mol, Verunreinigung hauptsächlich bedingt durch Kohlenwasserstoffe).

15 260,5 g (1 Mol) $SnCl_4$ werden in einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer, Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt, und unter Rühren und Kühlen bei 50°C das obige Gemisch zugegeben. Man lässt nach beendeter Zugabe noch etwa 30 Minuten bei 50°C rühren und tropft dann ebenfalls unter Rühren 117 g Di-n-
20 butylether (0,9 Mol) zu. Man lässt nun nach Beendigung dieser Zugabe weitere 15 Minuten ohne Heizungiterrühren. Anschließend gibt man die Reaktionsmischung unter Kühlung in 180 ml Eiswasser. Dabei hält man die Temperatur bei höchstens 50-70°C.

25 Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase verworfen. Aus der organischen Phase destilliert man bei 20 mbar und max. 120°C den Di-n-butylether ab und erhält ein Gemisch, vorwiegend bestehend aus Monododecylzinntrichlorid und Didodecylzinndichlorid.

30 Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Ethylmagnesiumchlorid derivatisierten Probe ergab folgende Produktsammensetzung:

BEST AVAILABLE COPY

$(C_{12}H_{25})SnCl_3$ 62,1 Mol%,
 $(C_{12}H_{25})_2SnCl_2$ 23,3 Mol%,
 $(C_{12}H_{25})_3SnCl$ 2,9 Mol%,
 Kohlenwasserstoffe 11,7 Mol%.

5

Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Gehalt von 24,6% Sn, und 19,6% Cl.

10

Die Ausbeute beträgt 463 g (95,8 % bezogen auf die eingesetzte Menge Zinntetrachlorid).

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Es wird zunächst ein Gemisch bereitet aus 174 g Di-n-butylether (1,34 Mol) und 272,5 g Tridodecylaluminium (technische Qualität mit einem
 15 Gehalt von 89% $(C_{12}H_{25})_3Al$, entsprechend 0,45 Mol, Verunreinigung hauptsächlich bedingt durch Kohlenwasserstoffe).

260,5 g (1 Mol) $SnCl_4$ werden in einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer, Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter
 20 vorgelegt, und unter Rühren und Kühlen bei 50°C das obige Gemisch zugegeben. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 45 Minuten lang bei 50°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung in 140 g Wasser gegeben.

25 Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase verworfen. Aus der organischen Phase destilliert man bei 20 mbar und max. 120°C den Di-n-butylether ab und erhält ein Gemisch, vorwiegend bestehend aus Monododecylzintrichlorid und Didodecylzinndichlorid.

30 Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Ethylmagnesiumchlorid derivatisierten Probe ergab folgende Produktzusammensetzung:
 $(C_{12}H_{25})SnCl_3$ 63,7 Mol%,

$(C_{12}H_{25})_2SnCl_2$ 25,7 Mol%,
 $(C_{12}H_{25})_3SnCl$ 0,6 Mol%,
 Kohlenwasserstoffe 10,0 Mol%.

- 5 Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Gehalt von 25,15% Sn, und 20,3% Cl.

Die Ausbeute beträgt 456,4 g (96,7 % bezogen auf die eingesetzte Menge Zinntetrachlorid).

10

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Es wird zunächst ein Gemisch bereitet aus 174 g Di-n-butylether (1,34 Mol) und 165 g Trioctylaluminium (entsprechend 0,45 Mol).

15

260,5 g (1 Mol) $SnCl_4$ werden in einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer, Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt, und unter Rühren und Kühlen bei 50°C das obige Gemisch zugegeben. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 45 Minuten lang bei 20 50°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung in 140 g Wasser gegeben.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase verworfen. Aus der organischen Phase destilliert man bei 20 mbar und max. 120°C den Di-n-butylether ab und erhält ein Gemisch, vorwiegend bestehend aus 25 Monoctylzintrichlorid und Dioctylzinndichlorid.

Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Ethylmagnesiumchlorid derivatisierten Probe ergab folgende Produktzusammensetzung: 30

$(C_8H_{17})SnCl_3$ 66,3 Mol%,
 $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ 32,0 Mol%,

(C₈H₁₇)₃SnCl 0,4 Mol%,
Kohlenwasserstoffe 1,3 Mol%.

Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Gehalt von 32,3%
5 Sn, und 25,8% Cl.

Die Ausbeute beträgt 360,2 g (98,1 % bezogen auf die eingesetzte
Menge Zinntetrachlorid).

10 Die wässrige Phase wurde mittels AAS (Atomabsorptionsspektroskopie)
untersucht. Sie enthielt 0,13 g Zinn, entsprechend 0,29 g SnCl₄ oder
ca. 0,11% der eingesetzten Zinnmenge.

15 **Beispiel 5 (erfindungsgemäß)**

Es wird zunächst ein Gemisch bereitet aus 174 g Di-n-butylether (1,34
Mol) und 354,4 g Trioctadecylaluminium (entsprechend 0,45 Mol).

20 260,5 g (1 Mol) SnCl₄ werden in einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer,
Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter
vorgelegt, und unter Rühren und Kühlen bei 50°C das obige Gemisch
zugegeben. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 45 Minuten lang bei
50°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktions-
gemisch unter Kühlung in 140 g Wasser gegeben.

25 Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase verworfen. Aus der
organischen Phase destilliert man bei 20 mbar und max. 120°C den Di-
n-butylether ab und erhält ein Gemisch, vorwiegend bestehend aus
Monooctadecylzintrichlorid und Dioctadecylzinndichlorid.

30 Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Ethylmagne-
siumchlorid derivatisierten Probe ergab folgende Produktzu-
sammensetzung:

BEST AVAILABLE COPY

$(C_{18}H_{37})SnCl_3$ 67,7 Mol%,
 $(C_{18}H_{37})_2SnCl_2$ 30,5 Mol%,
 $(C_{18}H_{37})_3SnCl$ 0,5 Mol%,
 Kohlenwasserstoffe 1,3 Mol%.

5

Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Gehalt von 21,4% Sn, und 17,1% Cl.

10

Die Ausbeute beträgt 528,6 g (95,3 % bezogen auf die eingesetzte Menge Zinntetrachlorid).

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

15

Das erfindungsgemäße Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Änderung, dass anstelle von Di-n-butylether andere Ether verwendet wurden.

Versuchsdurchführung, Ausbeuten und Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Das erfindungsgemäße Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Änderung, dass bei höheren Temperaturen gearbeitet wurde.

25

Versuchsdurchführung, Ausbeuten und Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

30

Das erfindungsgemäße Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Änderung, dass die Reaktanten-Verhältnisse $SnCl_4$ / Tri-n-octylaluminium / Di-n-butylether variiert wurden.

Versuchsdurchführung, Ausbeuten und Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Ether	maximale Temperatur [°C]	Produkt Ausbeute [g]/ (% d. Theorie)	Produkt Zusammensetzung					
				Sn [Masse%]	Cl [Masse%]	(C ₈ H ₁₇)SnCl ₃ [Mol%]	(C ₈ H ₁₇) ₂ SnCl ₂ [Mol%]	(C ₈ H ₁₇) ₃ SnCl [Mol%]	Kohlenwasserstoffe [Mol%]
6 a	Diethylether	35	348,6 / (93,7)	31,9	24,7	63,1	31,7	4,6	0,7
6 b	Methyl-tert.-Butylether	60	361,3 / (98,0)	32,2	25,5	65,0	32,8	0,6	1,6
6 c	Tetrahydrofuran	60	353,8 / (95,6)	32,1	25,3	64,0	33,3	0,9	1,8
6 d	Dioxan	60	357,6 / (97,3)	32,3	25,7	65,8	32,4	0,7	1,1

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 2

Beispiel	maximale Temperatur	Produkt Ausbeute	Produkt					
			Zusammensetzung					
	[°C]	[g]/(% d. Theorie)	Sn [Masse%]	Cl [Masse%]	(C ₈ H ₁₇)SnCl ₃ [Mol%]	(C ₈ H ₁₇) ₂ SnCl ₂ [Mol%]	(C ₈ H ₁₇) ₃ SnCl [Mol%]	Kohlen- wasserstoffe [Mol%]
7 a	70	358,1 / (96,8)	32,1	25,3	64,3	32,7	1,4	1,6
7 b	100	351,1 / (94,4)	31,9	24,9	66,0	25,3	8,4	0,3

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 3:

Beispiel	Einsatz		Einsatz Di-n-butyl- ether	Produkt Ausbeute	Produkt Zusammensetzung						
	[g] / ([mol])	[g] / ([mol])			[g] / ([% d. Theorie])	Sn [Masse%]	Cl [Masse%]	(C ₈ H ₁₇)SnCl ₃ [Mol%]	(C ₈ H ₁₇) ₂ SnCl ₂ [Mol%]	(C ₈ H ₁₇) ₃ SnCl [Mol%]	Kohlen- wasserstoffe [Mol%]
8 a	191,0 / (0,521)	201,5 / (1,55)		374,7 / (89,0)		28,2	20,5	38,0	46,5	0,8	14,7
8 b	172,2 / (0,470)	181,7 / (1,40)		365,6 / (93,2)		30,3	23,4	54,3	36,2	0,6	8,9
8 c	153,7 / (0,419)	162,1 / (1,24)		356,6 / (95,7)		31,8	26,1	70,2	23,4	0,4	6,0
8 d	134,7 / (0,367)	142,1 / (1,09)		341,0 / (98,0)		34,1	29,5	89,2	9,9	0,1	0,8

BEST AVAILABLE COPY

Vergleichsbeispiel 1

Es wird zunächst ein Gemisch bereitet aus 58,2 g Di-n-butylether (0,45 Mol) und 270,7 g Tridodecylaluminium (technische Qualität mit einem Gehalt von 89% $(C_{12}H_{25})_3Al$, entsprechend 0,447 Mol, verunreinigt durch Kohlenwasserstoffe).

260,5 g (1 Mol) $SnCl_4$ werden in einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer, Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt, und unter Rühren und Kühlen bei 50°C das obige Gemisch zugegeben. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 30 Minuten lang bei 50°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung in eine Mischung aus 117g Di-n-butylether (0,9 Mol) und 180 g Wasser gegeben.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase verworfen. Aus der organischen Phase destilliert man bei 20 mbar und max. 120°C den Di-n-butylether ab und erhält ein Gemisch, vorwiegend bestehend aus Monododecylzintrichlorid und Didodecylzinndichlorid.

Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Ethylmagnesiumchlorid derivatisierten Probe ergab folgende Produktsammensetzung:

$(C_{12}H_{25})SnCl_3$	69,3 Mol%,
$(C_{12}H_{25})_2SnCl_2$	18,5 Mol%,
$(C_{12}H_{25})_3SnCl$	6,3 Mol%,
Kohlenwasserstoffe	5,9 Mol%.

Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Gehalt von 25,8 % Sn, und 20,6% Cl.

Die Ausbeute beträgt 427 g (92,9 % bezogen auf die eingesetzte Menge Zinntetrachlorid).

Wird also lediglich eine nahezu equimolare Ethermenge eingesetzt, so erhält man Produkte mit unvorteilhaft hohen Trialkylzinnggehalten. Außerdem sinkt die Ausbeute im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Beispielen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur direkten Herstellung von Gemischen von Monoalkylzintrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinndichloriden R_2SnCl_2 in einem Reaktionsschritt durch eine Teilalkylierung von Zinntetrachlorid unter Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen in Form ihrer Ether-Donorkomplexe, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer größeren Ethermenge als zur stöchiometrischen Bildung des Donorkomplexes erforderlich ist, umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem direkten Verfahren Gemische mit Monoalkylzintrichloridgehalten von 45 Mol% bis über 99 Mol% in einer Stufe hergestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Überschuss der Ethermenge dabei wenigstens 10 Mol% gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Trialkylaluminiumverbindung und Donor-Ether beträgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 40°C und 70°C ausgeführt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Donorkomplexbildner bevorzugt Di-n-butylether eingesetzt wird.
6. Gemische von Monoalkylzintrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinndichloriden R_2SnCl_2 , erhältlich nach einem der

Verfahren 1 bis 5 bei der die Verfahrensausbeute wenigstens 90 Mol%, insbesondere aber wenigstens 95 Mol% bezogen auf die Menge eingesetzten Zinntetrachlorids beträgt.

7. Gemische von Monoalkylzintrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinndichloriden R_2SnCl_2 mit Monoalkylzintrichlorid-Gehalten von wenigstens 50 Mol%, insbesondere aber wenigstens 65 Mol%.
8. Gemische nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylzinnychloride Alkylgruppen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n = 8$ bis 18, insbesondere $n=10$ bis 18 tragen.
9. Gemische aus Monoalkylzintrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinndichloriden R_2SnCl_2 mit einem Gehalt an Trialkylzinnychloriden von bis zu 5 Mol%.
10. Gemische aus Monoalkylzintrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinndichloriden R_2SnCl_2 mit einem Gehalt von wenigstens 50 Mol% Monoalkylzintrichlorid, wenigstens 20 Mol% Dialkylzinndichlorid und bis zu 5 Mol% Trialkylzinnychlorid.
11. Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Gemische von Monoalkylzintrichloriden und Dialkylzinndichloriden zur Herstellung von Gemischen von Monoalkylzintris(merkaptiden) und Dialkylzinnbis(merkaptiden).
12. Verwendung von Monoalkylzintris(merkaptiden) und Dialkylzinnbis(merkaptiden) gemäß Anspruch 12 als PVC-Hitzestabilisatoren oder als Polyurethan-Katalysatoren.

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Mono- und Dialkylzinnhalogeniden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Herstellung von Gemischen von Monoalkylzinntrichloriden RSnCl_3 und Dialkylzinn-dichloriden R_2SnCl_2 in einem Reaktionsschritt durch eine Teilalkylierung von Zinntetrachlorid unter Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen in Form ihrer Ether-Donorkomplexe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mit einer größeren Ethermenge als zur stöchiometrischen Bildung des Donorkomplexes erforderlich ist, umgesetzt wird.

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY
THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)